

УДК 543.423:546.91

АНАЛИЗ ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА МАЭС

Е.Ю.Петреева, Д.Г.Лисиенко*, И.Б.Курбатова, М.Д.Лисиенко
ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»
620014, Екатеринбург, пр.Ленина, 8
triod@r66.ru

*ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет - УПИ,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Показана возможность анализа широкого круга платинородиевых сплавов в одинаковых условиях атомно-эмиссионным методом глобальной дуги с использованием одного комплекта стандартных образцов состава. Приводятся оптимальные условия возбуждения спектров, аналитические пары линий определяемых элементов. Рекомендованы способы измерения интенсивности линий и фона. Рассмотрены классические способы устранения влияния состава сплава. Указано на незначимость влияния состава сплава на результаты определений без применения дополнительных операций.

Петреева Елена Юрьевна – инженер лаборатории спектрального анализа ОАО «ЕЗ ОЦМ».

Область научных интересов: эмиссионный спектральный анализ благородных металлов и сплавов на их основе.

Автор 3 публикаций.

Лисиенко Дмитрий Георгиевич – доцент кафедры физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ, кандидат химических наук.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, метрологическое обеспечение методов анализа.

Автор около 130 научных работ.

Курбатова Ирина Борисовна – руководитель лаборатории спектрального анализа ОАО «ЕЗ ОЦМ».

Область научных интересов: эмиссионный спектральный анализ благородных металлов и сплавов на их основе.

Автор 25 публикаций.

Лисиенко Мария Дмитриевна – инженер лаборатории спектрального анализа ОАО «ЕЗ ОЦМ».

Область научных интересов: эмиссионный спектральный анализ благородных металлов и сплавов на их основе.

Автор 6 публикаций.

Среди анализируемых объектов лаборатории спектрального анализа ОАО «Екатеринбургский завод обработки цветных металлов» важными и многочисленными являются платиновые сплавы, содержащие от 5 до 30 % родия.

Ранее существовали 3 независимые спектрографические методики анализа этих сплавов, требующие применения стандартных образцов состава ПлРд с различным содержанием родия. Методика [1] основана на применении метода глобальной дуги, при этом градуировку при анализе сплавов с содержанием родия до 10 % выполняют по СОП состава ПлРд-7, а с 20 % родия – по СОП состава ПлРд-20. Определение содержания примесей в сплавах состава ПлРд-30 проводят по ГОСТ 12556.2 [2], включая анализируемый металл электродом разряда, градуировку аппаратуры выполняют по комплекту СОП ПлРд-30. Согласно ГОСТ 13489 [3], в сплавах спектральным методом контролировали четыре элемента (табл. 1).

Современные ТУ [4] предъявляют более жесткие требования к химическому составу платинородиевых сплавов: сейчас в них необходимо определять содержание 15 элементов (табл.2). Однако не все имеющиеся в лаборатории стандартные образцы состава соответствуют этим требованиям.

Таблица 1

Марки и химический состав платинородиевых сплавов

| Марка | НТД | Массовая доля, % | | | | |
|---------|------------|------------------|-----------|----------------------------------|--------|----------------------------|
| | | Платина | Родий | Палладий, иридий, золото (сумма) | Железо | Сумма нормируемых примесей |
| ПлРд-5 | ГОСТ 13489 | 94.7-95.3 | 4.7-5.3 | 0.15 | 0.04 | 0.19 |
| ПлРд-7 | | 92.7-93.3 | 6.7-7.3 | | | |
| ПлРд-10 | | 89.7-90.3 | 9.7-10.3 | | | |
| ПлРд-20 | | 79.6-80.4 | 19.6-20.4 | | | |
| ПлРд-30 | | 69.5-70.5 | 29.5-30.5 | | | |

Таблица 2

Нормируемые примеси
по ТУ 1865-169-00195200-2003

| Элемент | Массовая доля, % | Сумма – 0.08 |
|-----------------------------------|------------------|--------------|
| Иридий, рутений, палладий (сумма) | 0.15 | |
| Золото | 0.01 | |
| Железо | 0.025 | |
| Серебро | 0.015 | |
| Магний | 0.02 | |
| Кремний | 0.005 | |
| Алюминий | 0.005 | |
| Сурьма | 0.005 | |
| Никель, медь (сумма) | 0.025 | |
| Свинец | 0.005 | |
| Цинк, олово (сумма) | 0.02 | |

В связи с пересмотром технических условий на марки платинородиевых сплавов и полной модернизацией оборудования спектральной лаборатории за счет установки анализаторов МАЭС возникла необходимость в разработке унифицированной методики, позволяющей проводить анализ широкого круга платиновых сплавов с содержанием родия до 30 % в одинаковых условиях, используя для градуировки комплект СОП состава ПлРд-7. Выбор именно этого комплекта обусловлен тем, что он по номенклатуре и содержанию примесных элементов вполне соответствует требованиям современных ТУ [4], имеется запас этих СОП, достаточный для нескольких лет работы. Кроме того, сплавы состава ПлРд-7, являясь основным видом сплавов для стеклоплавильных аппаратов, наиболее часто поступают на анализ.

За основу в исследованиях была взята действующая в настоящее время в лаборатории аттестованная методика количественного химического анализа (МКХА) платинородиевых спла-

вов, содержащих (5-10) % родия [1]. Методика поставлена на спектрометре, в состав которого входит модернизированный анализатором МАЭС квантометр НА-12 с рабочим спектральным диапазоном 220 – 460 нм и дуговой среднечастотный генератор «Везувий». При реализации методики поддерживают следующие рабочие условия: дуга постоянного тока силой 12 А, время экспонирования – 60 с, масса навески сплава – 100 мг.

При увеличении содержания родия в платиновых сплавах характер спектра пробы существенно изменяется - в нем появляются и усиливаются линии родия, количество которых очень велико. Поэтому не все аналитические линии аттестованной МКХА платинородиевых сплавов [1], ориентированной на содержание родия 5-10 %, оказались пригодными для вновь создаваемой унифицированной методики. С помощью программного пакета «АТОМ» удалось выбрать спектральные линии, которые практически не меняют своей формы при изменении содержания родия в сплаве. Эти линии, способы измерения их интенсивности и фона приведены в табл.3. Оптимальным видом измеряемого сигнала является "площадь", особенно для интенсивных линий, склонных к самопоглощению, или "интеграл", вычисляемый по трем диодам. Поиск границ пика осуществляется автоматически по максимуму площади. За сигнал фона в большинстве случаев выбирается значение "под максимумом пика", однако если в окрестности аналитической линии нет интенсивных мешающих линий, то предпочтительным является меньшее из двух значений, отвечающих границам пика.

Все существующие МКХА платинородиевых сплавов предполагают применение платины в качестве элемента сравнения для всех определяемых примесей, за исключением серебра, цинка, свинца. Нами в выбранных условиях с соблюдением требований методики [1] по способу формирования аналитического сигнала получены градуировочные зависимости с использованием

всех имеющихся в наличии комплектов СОП состава - ПлРд-7, ПлРд-20 и ПлРд-30. Их рассмотрение показало, что влияние состава сплава ска-

зывается в различной степени при определении разных элементов.

Таблица 3

Способы измерения интенсивности спектральных линий и фона

| Элемент | Длина волны спектральной линии | Способ измерения интенсивности линии | Способ измерения фона |
|----------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Серебро | 338.289 | площадь | под максимумом |
| Алюминий | 257.509 | интеграл 3 диода | под максимумом |
| | 309.271 | площадь | слева |
| Золото | 312.28 | площадь | под максимумом |
| Медь | 222.778 | площадь | под максимумом |
| | 327.396 | площадь | под максимумом |
| Железо | 249.65 | интеграл 3 диода | под максимумом |
| | 304.76 | площадь | справа |
| Иридий | 292.479 | интеграл 3 диода | под максимумом |
| Магний | 278.14 | интеграл 3 диода | под максимумом |
| | 280.27 | площадь | под максимумом |
| Никель | 299.259 | площадь | под максимумом |
| | 342.37 | площадь | под максимумом |
| Свинец | 280.20 | интеграл 3 диода | слева |
| Палладий | 292.249 | площадь | под максимумом |
| | 328.725 | площадь | под максимумом |
| Рутений | 287.498 | площадь | под максимумом |
| Сурьма | 231.147 | интеграл 3 диода | справа |
| Кремний | 250.69 | площадь | слева |
| | 251.61 | площадь | справа |
| Олово | 283.999 | площадь | под максимумом |
| Цинк | 334.557 | интеграл 3 диода | под максимумом |

Так, для иридия и рутения градуировочные зависимости, построенные по трем комплектам СОП, представляют собой единый график, если аналитическим сигналом служат относительные значения интенсивности линии определяемого элемента и платины с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.99$ (рис. 1). Для всех остальных примесей использование относительной интенсивности линий определяемого элемента и платины приводит к параллельному смещению градуировочных зависимостей при изменении содержания родия. Этот факт демонстрирует рис. 2, а на примере графика для определения железа.

В процессе работы были опробованы такие приемы устранения влияния состава как метод полного сгорания навески и введение элемента сравнения извне [5]. Однако при полном сжигании навески в дуге постоянного тока, что достигалось увеличением силы тока дуги и времени экспонирования спектра, повторяемость резуль-

татов оказалась крайне неудовлетворительной вследствие сильного разбрызгивания глобулы под действием разряда.

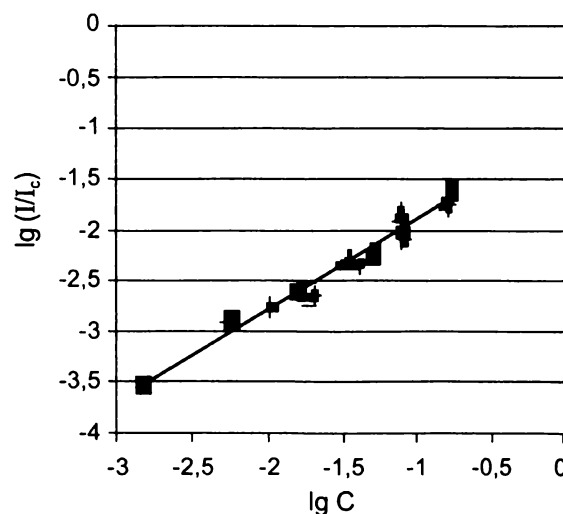


Рис. 1. Градуировочная зависимость для определения иридия в платинородиевых сплавах

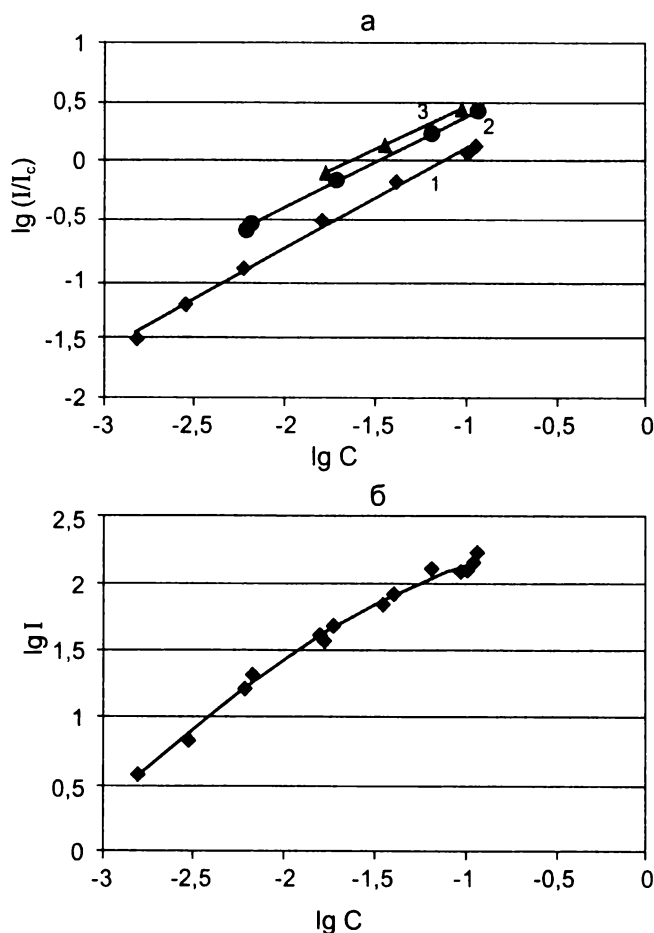


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения железа в платинородиевых сплавах при использовании аналитического сигнала в виде относительных (а) и абсолютных (б) значений интенсивности
1 – ПлРд-7; 2 – ПлРд-20; 3 – ПлРд-30

В качестве вводимого внутреннего стандарта нами был выбран индий – элемент, которого нет среди определяемых в сплавах примесей, имеющий небольшое число спектральных линий в рабочем диапазоне и не оказывающий мешающего влияния, связанного с наложением линий элемента сравнения на аналитические линии определяемых элементов. Внутренний стандарт вводили в пробы, добавляя к навеске каждого образца массой 80 мг по 20 мг сплава ПлИн-0.05, которые помещали на электрод и подвергали действию разряда. В выбранных ранее условиях был проведен анализ СОП состава ПлРд-20 и ПлРд-30 после градуировки аппаратуры по комплексу СОП состава ПлРд-7. В качестве линии сравнения использовали линию In 303.936 нм. Данный эксперимент показал, что повторяемость результатов сильно зависит от точности взятия малой навески сплава, содержащего внутренний стандарт. Кроме того, примененный прием введения элемента сравнения значительно усложняет подготовку к измерениям и для серийных анализов неприемлим.

Для обоснования условий выполнения измерений с помощью программы “АТОМ” были изучены кривые испарения примесей из платинородиевых сплавов различного состава в условиях аттестованной методики [1]. Установлено, что при испарении из глобулы наблюдается четко выраженное фракционное поступление элементов в разрядный промежуток дуги [6], но для всех типов сплавов характер “выгорания” аналогичен. По кинетике испарения все примеси можно разделить на 3 основные группы:

- 1) испаряемые интенсивнее и ранее основных компонентов: золото, кремний, магний, медь, олово, палладий, серебро, свинец, сурьма, цинк;
- 2) поступающие медленнее основы, т.е. такие, испарение которых происходит в конце выгорания сплава: иридий, рутений;
- 3) занимающие промежуточное положение между двумя первыми группами: алюминий, железо, никель.

Кривые испарения примесей, соответствующих каждой рассмотренной группе, представлены на рис.3-5.

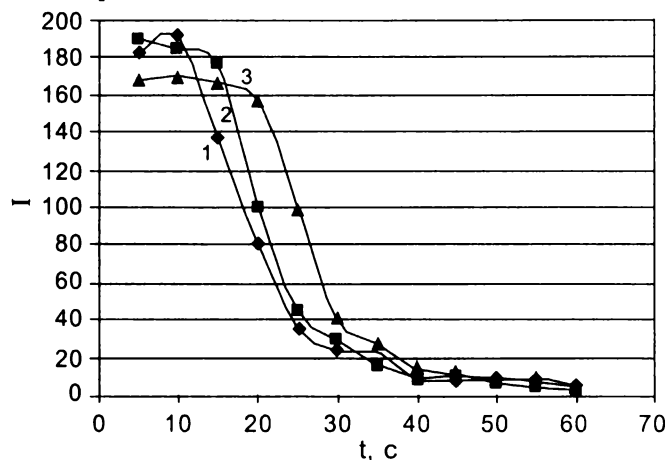


Рис. 3. Кривые испарения золота из платинородиевых сплавов: 1 – ПлРд - 7, массовая доля золота 0.098 %; 2 – ПлРд-20, массовая доля золота 0.106 %; 3 – ПлРд-30, массовая доля золота 0.075 %

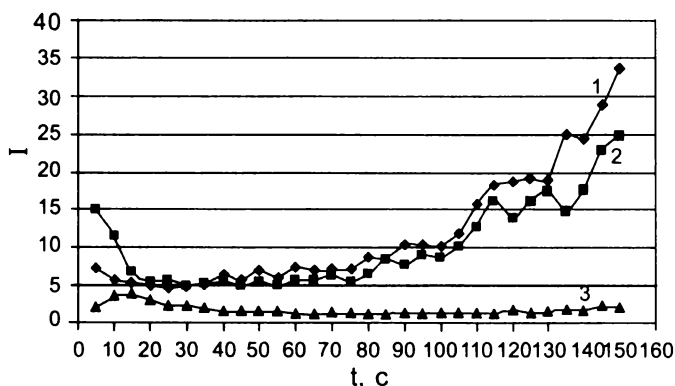


Рис. 4. Кривые испарения иридия из платинородиевых сплавов: 1 – ПлРд - 7, массовая доля иридия 0.160 %; 2 – ПлРд-20, массовая доля иридия 0.177 %; 3 – ПлРд-30, массовая доля иридия 0.077 %

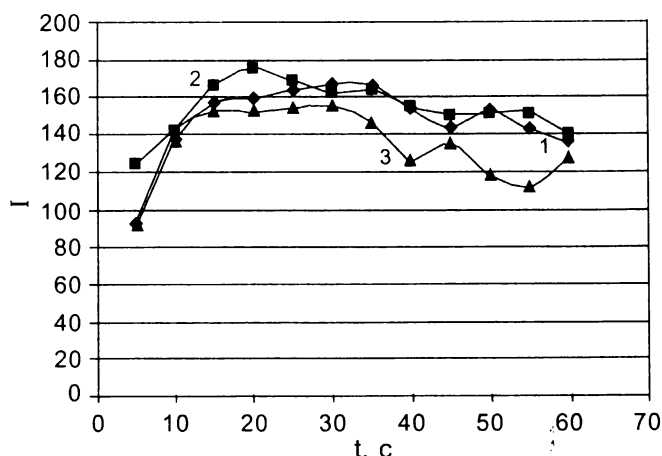


Рис. 5. Кривые испарения железа из платинородиевых сплавов: 1 – ПлРд – 7, массовая доля железа 0.106 %; 2 – ПлРд-20, массовая доля железа 0.118 %; 3 – ПлРд-30, массовая доля железа 0.095 %

Испарение основы сплавов - платины в рассматриваемых условиях происходит с постоянной скоростью (рис. 6). Однако интенсивность линий платины при увеличении содержания родия снижается в несколько раз сильнее, чем следовало ожидать, исходя из изменения соотношения основных компонентов. Этот эффект аномального снижения интенсивности линии платины с ростом концентрации родия можно объяснить различием в температурах кипения основных компонентов сплава. Температура кипения родия (4000 К) ниже температуры кипения платины (4100 К) [7], поэтому увеличение содержания родия в сплаве приводит к снижению температуры

капли расплава по сравнению с температурой капли чистой платины и уменьшению скорости поступления в плазму разряда платины и других более труднолетучих компонентов.

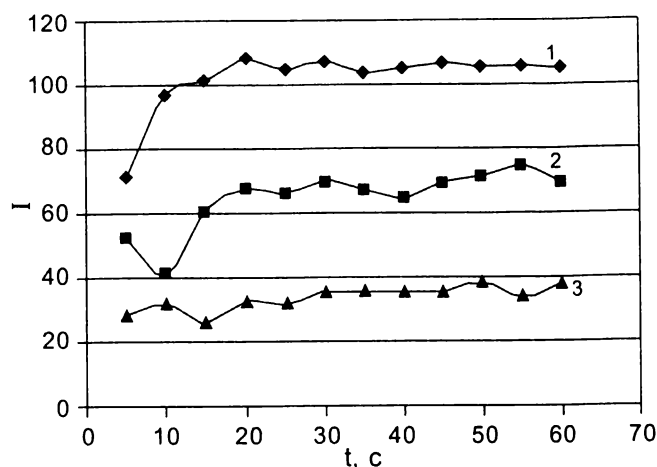


Рис. 6. Кривые испарения платины из платинородиевых сплавов

Таким образом, анализ представленных кривых испарения подтверждает вывод о том, что при варьировании содержания родия в сплавах в широких пределах основной компонент нельзя использовать в качестве элемента сравнения при определении легко- и среднелетучих компонент, так как временная и концентрационная зависимости интенсивности линий платины не соответствуют спектрохимическому поведению этих элементов.

Таблица 4

Результаты анализа СОП состава ПлРд-30

| № СОП | Элемент | Аттестованное значение массовой доли, % | Результаты масс-спектрального анализа, % | Результаты АЭСА по комплекту СОП состава ПлРд-7, % | Результаты АЭСА по комплекту ГСО СОПл – 21, % |
|-------|----------|---|--|--|---|
| 1 | Золото | 0.010 | 0.010 | 0.009 | 0.009 |
| | Железо | 0.017 | — | 0.017 | 0.015 |
| | Иридий | 0.018 | 0.011 | 0.018 | 0.016 |
| | Палладий | 0.016 | 0.011 | 0.012 | 0.014 |
| 2 | Золото | 0.030 | 0.030 | 0.026 | 0.026 |
| | Железо | 0.036 | 0.039 | 0.037 | 0.037 |
| | Иридий | 0.034 | 0.028 | 0.034 | 0.032 |
| | Палладий | 0.037 | 0.033 | 0.033 | 0.038 |
| 3 | Золото | 0.075 | 0.097 | 0.098 | 0.092 |
| | Железо | 0.095 | 0.100 | 0.096 | 0.095 |
| | Иридий | 0.077 | 0.088 | 0.091 | 0.091 |
| | Палладий | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |

Применение аналитического сигнала в виде абсолютного значения интенсивности линий позволяет совместить градуировочные зависимо-

сти для всех контролируемых элементов, кроме иридия и рутения, и создать единый для всех типов сплавов график с высокой достоверностью

аппроксимации ($R^2 = 0.99$), близкой к единице (рис. 2, б). Чтобы убедиться в незначимости влияния состава сплава на результаты анализа, были проанализированы СОП состава ПлРд-30 методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также предлагаемой методикой АЭСА с градуировкой по комплектам ПлРд-7 и ГСО состава платины 7003-93 (комплект СОПл-21). Как следует из результатов, приведенных в табл. 4, использование предложенных форм аналитического сигнала - абсолютных значений интенсивности линий для легко- и среднелетучих компонентов (Au, Fe, Pd) и относительных значений интенсивности (с платиной) для труднолетучих (Ir), обеспечивает получение правильных результатов не только при градуировке аппара-

туры по СОП состава платинородиевого сплава ПлРд-7, но стандартным образцам аффинированной платины.

Таким образом, в результате работы предложена унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах переменного состава, основанная на применении метода глобальной дуги от генератора Везувий, регистрацией спектров анализатором МАЭС, обработкой данных программным комплексом АТОМ и градуировкой прибора по комплекту стандартных образцов состава сплава ПлРд-7. Возможно дальнейшее совершенствование методики использованием для градуировки комплектов ГСО состава аффинированной платины.

ЛИТЕРАТУРА

1. МКХА № 022-С-2001. Определение массовой доли примесей в сплавах ПлРд-5, 7, 7.5, 8, 10 атомно-эмиссионным методом с фотоэлектрической регистрацией. Екатеринбург, ОЦМ, 2001. 11 с.
2. ГОСТ 12556.2-82. Сплавы платинородиевые. Методы спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 1982. 5 с.
3. ГОСТ 13498-79. Платина и платиновые сплавы. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1980. 5 с.
4. ТУ 1865-169-00195200-2003. Полосы из платинородиевых сплавов. Екатеринбург, ОЦМ, 2003. 8 с.
5. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
6. Гутько А. Д. Эмиссионный спектральный анализ платиновых металлов высокой чистоты: Сб. Общие вопросы химии и анализа благородных металлов. М.: Цветметинформация, 1967. 264 с.
7. Эмсли Дж. Элементы. Справочник. М.: Мир, 1993. 256 с.

* * * * *

ANALYSIS OF THE PLATINUM-RHODIUM ALLOYS WITH MAES ANALYZER

E.Yu.Petreeva, D.G.Lisienko, I.B.Kurbatova, M.D.Lisienko

This article deals with the possibility of the analysis of the wide rank of the platinum-rhodium alloys in the identical conditions by atomic emission spectral analysis method with one standard samples set. The optimal conditions of stimulating of spectrums and analytical lines pares are distinguished. The ways of lines and backgrounds intensity measuring are recommended. The classic methods of elimination of the influence of alloy composition are examined. The insignificance of the alloy composition on the determination results less of additional operations is pointed.